

特公平8-19168

(24) (44) 公告日 平成 8 年 (1996) 2 月 28 日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
C08F 2/18	MBE	
2/44	MCR	
C08J 9/20	CER	

請求項の数 3 (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願昭 63-143940	(71) 出願人	999999999 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号
(22) 出願日	昭和 63 年 (1988) 6 月 10 日	(72) 発明者	田中 真人 新潟県新潟市五十嵐中島 1680 番地 12 号
(65) 公開番号	特開平 1-313504	(72) 発明者	国武 和彦 千葉県市原市五井南海岸 14 番地 日立化成 工業株式会社五井工場内
(43) 公開日	平成 1 年 (1989) 12 月 19 日	(72) 発明者	日比野 信吾 千葉県市原市五井南海岸 14 番地 日立化成 工業株式会社五井工場内
		(72) 発明者	金安 哲男 千葉県市原市五井南海岸 14 番地 日立化成 工業株式会社五井工場内
		(74) 代理人	弁理士 若林 邦彦
		審査官	藤井 彰

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ビニル系重合体粒子及び発泡性ビニル系重合体粒子の製造法

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ビニル系単量体の懸濁重合に際し、重合槽の単位容積当りの攪拌所要動力を、重合転化率が 45~70% の間に、初期値に対して 50~95% 低下させ、重合を進めることを特徴とするビニル系重合体粒子の製造法。

【請求項 2】 請求項第 1 項記載のビニル系重合体粒子の製造法において、重合転化率が 70% 以上の時に、発泡剤をビニル系重合体粒子に含浸させることを特徴とする発泡性ビニル系重合体粒子の製造法。

【請求項 3】 ビニル系単量体として、スチレン及び／又はスチレン系誘導体を 50% 以上含む請求項第 2 項記載の発泡性ビニル系重合体粒子の製造法。

【発明の詳細な説明】

(産業上の利用分野)

本発明は、発泡性ビニル系重合体粒子等に有用な、生

2

成する重合体粒子の粒径分布を狭くすることのできる懸濁重合法に関する。

(従来技術及び発明が解決しようとする課題)

一般に懸濁重合によつて生成される重合体粒子は攪拌と懸濁剤 (分散剤) の働きによつて水中に分散される、すくなくとも一種以上のビニル系単量体を粒子状態で重合させることによつて生成される。懸濁剤はビニル系単量体あるいは、単量体と重合体の混合物 (すなわち油系粒子) が合して塊状となるのを防止する働きを持つ。

従来、ビニル系単量体の懸濁重合法としては、攪拌所要動力を重合初期から終る時まで一定に保ち、懸濁剤には、主分散剤としては難溶性リン酸塩、懸濁助剤としては陰イオン界面活性剤などを用いて行なうことが公知である。この懸濁剤を用いての懸濁重合によつて生成される重合体粒子の粒子径は約 0.1~2mm の範囲にあり、粒子

径分布は幅広いものであつた。従来、重合体粒子の粒子径は懸濁剤濃度及び攪拌効果等の機械適要因等によつて任意にコントロールすることは可能であつた。しかし、重合体粒子の粒径分布を狭くすることは非常に困難であつた。

懸濁重合で得られたスチレンを主体とする重合体粒子は発泡剤(例えば、プロパン、ブタン、ペンタン等)を含浸して、目的とする発泡性スチレン系樹脂が得られる。発泡性スチレン系樹脂の用途は粒子の大きさによつて、大きく次の三つの分野に分けられる。すなわち、

(1) 粒子径 $300\mu\text{m}$ から $700\mu\text{m}$ の発泡性スチレン系粒子はインスタント食品等のカップ用、(2) 粒子径約 $700\mu\text{m}$ から $1600\mu\text{m}$ の粒子径のものは各種の梱包用および魚箱用、(3) 粒子径約 $1200\mu\text{m}$ から $3000\mu\text{m}$ のものは建材用ボード等に使用される。これらの用途の違いから、要求される発泡性スチレン系樹脂の性質も異なるので、用途別に発泡性スチレン系樹脂を製造する必要に迫られるが、懸濁重合で得られた重合体粒子の粒径分布が広いとその目的を達し難い。

ビニル系単量体の懸濁重合に際し、分散助剤としてアニオン系界面活性剤の他に、水溶性無機塩を添加することは従来公知であるが、このような物質を単に添加するだけでは所望の粒径の球状粒子を高収率で得るには不十分である。

また、懸濁重合の際、重合槽内の攪拌所要動力を所望の粒子径を得るために重合前に調整することはあるが、それにより粒径分布を狭くすることはできない。

本発明は、上記のような課題を解決したものである。  
(課題を解決するための手段)

すなわち本発明は、ビニル系単量体の懸濁重合に際し、重合槽の単位容積当りの攪拌所要動力を、重合転化率が $45\sim 70\%$ の間に、初期値に対して $50\sim 95\%$ 低下させ、重合を進めることを特徴とするビニル系重合体粒子の製造法、及びこのビニル系重合体粒子の製造法において、重合転化率が $70\%$ 以上の時に、発泡剤をビニル系重合体粒子に含浸させることを特徴とする発泡性ビニル系重合体粒子の製造法に関する。

本発明に使用するビニル系単量体としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、パラクロルスチレン等のスチレン誘導體、アクリロニトリル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ビニルピリジン、ビニルカルバゾール、ブタジエン等がある。発泡性ビニル系重合体粒子とする時は、発泡させる特性上スチレンまたはスチレン誘導體を $50$ 重量%以上使用するのが好ましい。

懸濁重合においては、難溶性リン酸塩、陰イオン界面活性剤等を使用するのが好ましい。難溶性リン酸塩としてはリン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム等があり、サブミクロン単位とよばれる $0.2\sim 0.05\mu\text{m}$ の大きさのものが有用である。難溶性リン酸塩の使用量として

は重合系に存在する物質全量(水、単量体他全て)に対して $0.01$ 重量%以上が好ましく、上限は特別に制限はないが、 $1$ 重量%を超えると無駄になるため、 $1$ 重量%以下が好ましい。より好ましくは $0.05\sim 0.5$ 重量%使用される。 $0.01$ 重量%未満では生成される重合体粒子の粒径分布を狭くすることが困難となる。

陰イオン界面活性剤としては例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの如きアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル基に直接 $\text{SO}_3\text{Na}$ 基が付加したアルキルスルホン酸塩、ナフタリンに $\text{SO}_3\text{Na}$ 基が付加した $\beta$ -ナトラヒドロナフタリンスルホン酸塩、オレイン酸ナトリウム等の高級脂肪酸塩などが使用される。これらの添加量は目的とする粒子径、機械的条件、懸濁剤濃度等によつて異なるものではあるが、一応の目安として重合系に存在する物質全量に対して $0.0002\sim 0.02$ 重量%、好ましくは $0.001\sim 0.01$ 重量%の範囲である。

その他、公知の水溶性無機塩を適宜添加すると、粒径分布をより狭くすることができる。

反応系に最初に存在させられる難溶性リン酸塩、陰イオン界面活性剤等の量は得られるビニル系重合体粒子に対して重要な因子となるが、その量は上記範囲内において目的とするビニル系重合体粒子の粒径によつて適宜決定される。たとえば大きな粒径を得るためには、最初の反応系に存在させる難溶性リン酸塩の量をより少なくするが、陰イオン界面活性剤の量をより多くする。小さな粒径を得るためにはその逆にすればよい。

また、難溶性リン酸塩は、反応途中で1回または2回以上に分割して添加することも可能である。これによりビニル系重合体粒子を目的の粒子径以上に成長しないようにすることができる。

懸濁重合における重合開始剤としては、過酸化ベンゾイル、過安息香酸ブチルの如き有機過酸化化物、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物など、一般にビニル系単量体のラジカル重合に用いられている重合開始剤が使用できる。重合開始剤はビニル系単量体に対して $0.05\sim 1$ 重量%使用されるのが好ましく、重合系にはビニル系単量体に溶解して添加させるのが好ましい。

本発明において、懸濁重合は $50\sim 100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $70\sim 93^\circ\text{C}$ の温度で行なわれるのが好ましい。

懸濁重合において、ビニル系単量体と水性媒体の使用割合は前者/後者が重量比で $0.9/1\sim 1.5/1$ になるようにするのが好ましい。

また、本発明における懸濁重合に使用する重合槽の攪拌に用いられる攪拌翼の形状は、一般的に懸濁重合に用いられるフアドラー型、ディスクタービン型、糸巻型、櫂型翼等があげられる。これら攪拌翼の最適回転数は形状によつて異なるが、単位容積当りの攪拌所要動力( $p_v$ )を一定にすればほぼ同一の粒子径の重合体粒子が得られる。単位容積当りの攪拌所要動力( $p_v$ )は次式(1)により計算できる。

10

30

40

50

$$p\nu = \frac{P}{V} = \frac{N_p \rho n^3 d^5}{g_c V} \quad (I)$$

P: 攪拌所要動力 (kg・m/sec)

V: 液容積 (m<sup>3</sup>)

N<sub>p</sub>: 動力数

ρ: 液密度 (kg/m<sup>3</sup>)

n: 回転数 (1/sec)

d: 羽根径 (m)

g<sub>c</sub>: 動力換算係数 (kg・m/kg・sec<sup>2</sup>)

ここでN<sub>p</sub> (動力数) は羽根の形状により固有の値であり、次式 (II) により算出される。

$$N_p = \frac{2\pi T n g_c}{\rho n^3 d^5} \quad (II)$$

T: トルク (kg・m)

本発明における重合開始時の単位容積当りの攪拌所要動力 (pν) は、25~1kg/m<sup>3</sup>・secが好ましく、特に好ましくは17~3kg/m<sup>3</sup>・secの範囲である。このpνを懸濁重合を進めるに際し、重合転化率が40~70%、好ましくは55~65%の間に、初期値に対して50~90%低下させることによつて、この時期に発生する小粒子を抑制し、生成される重合体粒子の粒径分布を狭くすることができる。重合転化率が40%未満の時にpνを小さくすると、合一が促進され粒径分布が広がる。また重合転化率が70%を越えたときにpνを小さくしても、その効果は期待できない。pνを初期値に対して50%未満の割合で低下させても、その効果はほとんど見られず、逆に90%を超えて低くした場合は、槽内の混合が不十分になり、重合体粒子の合一が優先して起こり、得られる重合体粒子の粒径分布は広がるので好ましくない。

なお、pνは攪拌回転数 (n) を変えることで、調整できる。

また、重合転化率は、例えばガスクロマトグラフ法、比重液法等により測定できる。

本発明において、発泡性ビニル系重合体粒子を製造す

る場合には、公知の手段によりビニル系重合体粒子に発泡剤を含浸させる。分子量分布の狭い重合体粒子を得るためには、懸濁重合の重合転化率が70%以上の時に発泡剤を含浸させるのが好ましい。

発泡剤としては、プロパン、ブタン、ペンタン等公知のものを使用することができる。

得られる発泡性ビニル系重合体粒子は粒系分布が狭く粒径のそろつた良好なものとなる。

(実施例)

以下に本発明の実施例を示す。

実施例1

3lセパラブルフラスコに第三リン酸カルシウム1.2g、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 1%水溶液3.6gをイオン交換水1200gに分散及び溶解させた。これに過酸化ベンゾイル24gをスチレン1200gに溶解したものを攪拌しながら添加し70℃に昇温して重合を開始した。攪拌翼は、羽根径 (d) = 0.065 (m) のフアドラー型 (N<sub>p</sub> = 0.88) を使用し、初期の単位容積当りの攪拌所要動力 (pν) を15kg/m<sup>3</sup>・secにするよう、次式により回転数を決定した。

$$n = \left( \frac{p\nu \cdot g_c \cdot V}{N_p \cdot \rho \cdot d^5} \right)^{1/3} \quad (1/sec)$$

[V = 3 × 10<sup>-3</sup> (m<sup>3</sup>), g<sub>c</sub> = 9.8 (kg・m/kg・sec<sup>2</sup>), ρ = 1.0 × 10<sup>3</sup> (kg/m<sup>3</sup>) ]

求めたnから換算した1分間当りの回転数は455 (rpm) であつた。この回転数で重合を開始し、重合転化率が60~65%に達した時点で第三リン酸カルシウム0.6gを添加し、同時にpνを5.0kg/m<sup>3</sup>・secに低下させるように回転数を下げ (315rpm)、そのまま70℃で6時間重合

し、重合体粒子を得た。この懸濁液を3lオートクレーブに移し温度90℃で、ブタンを含浸させ、その後、脱水・乾燥して目的とする発泡性ポリスチレン樹脂粒子を得た。

なお、重合転化率は、合成中の油滴をガラス管でサンプリングし、この油滴を比重液に入れて比重を求め、その値から次式 (III) により算出した。

$$\text{重合転化率}(\%) = \frac{\text{測定値} - \text{単量体の比重}}{\text{重合体の比重} - \text{単量体の比重}} \times 100(\%)$$

(III)

実施例1のようにスチレンを用いた場合は、ポリスチレンの比重 = 1.06、スチレンモノマーの比重0.91である

ため、

$$x = \frac{\text{測定値} - 0.91}{1.06 - 0.91} \times 100(\%)$$

により求められる。

#### 実施例2

攪拌翼をフアドラー型から羽根径(d)=0.09(m)の權型(Np=0.80)に変更し、初期のpνを17.0kg/m<sup>2</sup>・sec(回転数=275(rpm))にし、重合転化率が60~65%に達した時点で第三リン酸カルシウムを0.6g添加と同時にpνを3.0kg/m<sup>2</sup>・sec(回転数=155rpm)に低下させた以外は実施例1と同様に行ない、重合体粒子を得た。なお、発泡剤は含浸させなかつた。

#### 実施例3

重合転化率が50~55%に達した時点でpνを7.0kg/m<sup>2</sup>・sec(回転数=205(rpm))に変更した以外は実施例2と同様に行ない、重合体粒子を得た。

#### 比較例1

実施例1において、途中でpνを低下させない(回転数を低下させない)以外は、実施例1と同様にして、発泡性ポリスチレン樹脂粒子を得た。

#### 比較例2

実施例2において、途中でpνを低下させない(回転数を低下させない)以外は、実施例2と同様にして重合体粒子を得た。

上記の各実施例および比較例で得られた重合体粒子の平均粒子径と粒径分布を表-1に示した。

表 - 1

	実施例			比較例	
	1	2	3	1	2
平均粒子径	980 μm	920 μm	880 μm	930 μm	880 μm
Cv値	0.38	0.32	0.36	0.57	0.54

	実施例			比較例	
	1	2	3	1	2
250 μm 以下の粒子	1.2%	0.9%	1.8%	3.2%	3.7%

注) ここで重合体粒子の粒径分布と平均粒子径を表わす表示法とし、偏差係数と平均粒子径による数値化を用いる。すなわち篩の網目にタイラメツシュ(Tyler Mesh)を用いて篩分けされ累積通過分布曲線を基に、15重量%, 50重量%, 85重量%の粒子が通過する篩の目開き(mm)をそれぞれd<sub>15</sub>, d<sub>50</sub>, d<sub>85</sub>として求め、偏差係数Cvを次式で求め粒径分布の広い狭いを定義した。

$$Cv = \frac{d_{85} - d_{15}}{d_{50}}$$

ここでCvが大きい程分布は広く、Cvが小さい程分布は狭くなる。また平均粒子径dm(mm)は前記したd<sub>50</sub>で代表されるメディアン径をとつた。

#### 20 (発明の効果)

本発明によれば、ビニル系単量体を水性懸濁重合することによつて、250 μm以下といった微小粒子が少なく、しかも粒径分布の狭いビニル系重合体粒子を得ることができる。従つて例えば生産時の作業性が向上し、ビーズ利用率が高くなり、特に発泡性ビニル系重合体粒子等に有用である。

フロントページの続き